

# Intramolekulare Cyclisierungen von 3-substituierten 1-(2-Cyancyclohex-1-enyl) und 1-(2-Cyanphenyl)harnstoff-Derivaten

Thom, André  
Zinner, Gerwalt

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 43, 1992,  
S.77-101



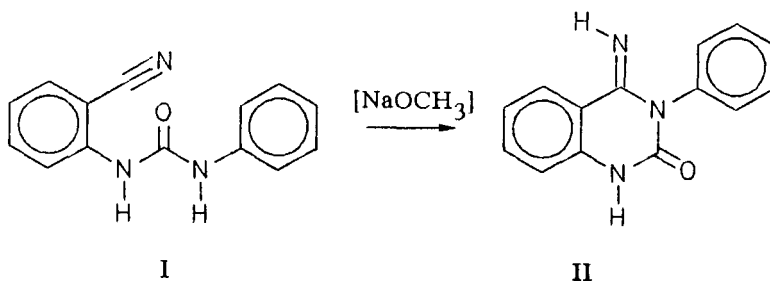
Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

## Intramolekulare Cyclisierungen von 3-substituierten 1-(2-Cyancyclohex-1-enyl) und 1-(2-Cyanphenyl)harnstoff-Derivaten

Von **André Thom** und **Gerwalt Zinner\***, Braunschweig

(Eingegangen am 16.10.1992)

An dem 1914 von *Borsche* und *Sander* (1) beschriebenen 1-(2-Cyanphenyl)-3-phenylharnstoff **I** wurde 1960 von *Breukink* und *Verkade* (2) ein in Anwesenheit von Natriummethanolat unter intramolekularer (*N-H*)-Addition an die Nitril-Gruppe verlaufender Ringschluß zu 3,4-Dihydro-4-imino-3-phenylchinazolin-2(1*H*)-on **II** beobachtet.



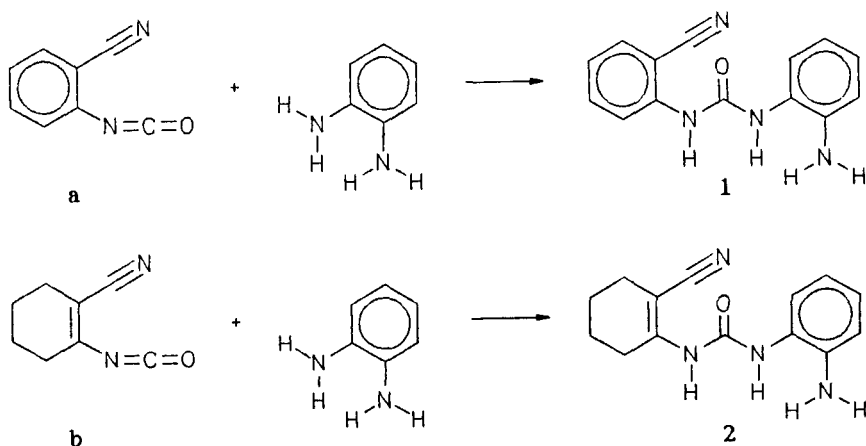
Die Synthese von **I** gelang durch Umsetzung von 2-Isocyanatobenzonitril **a** mit Anilin (1). 2-Isocyanatobenzonitril **a** wurde ebenfalls von der Arbeitsgruppe *Borsche* (1) dargestellt. Obwohl über dieses Isocyanat schon 1914 veröffentlicht wurde (1,3), sind damit bisher relativ wenige Arbeiten bekannt (u.a. 2,4,5,6). *Zinner* und *Klein* (7) setzten *N*-Nukleophile mit 2-Isocyanatobenzonitril **a** um und erhielten je nach eingesetztem Amin Chinazolin-2(1*H*)-on-Derivate sowie Tricyclen des Imidazo-, Triazolo- sowie Pyrimidochinazolin-2(1*H*)-on-Typs. *Zinner* und *Kahnert* (8) führten weitere Cyclisierungen mit Nukleophilen durch.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese weiterer Heterocyclen, sowie die Erkennung und Deutung von dabei auftretenden Reaktivitätsunterschieden, die ausführlicher in der Dissertation *A. Thom*, Braunschweig 1992 diskutiert werden. Spektrale Daten werden in unseren Ausführungen nur vereinzelt angegeben, sind jedoch im experimentellen Teil vollständig aufgeführt.

Zusätzlich zu 2-Isocyanatobenzonitril **a** wurde auch 2-Isocyanatocyclohex-1-en-carbonsäurenitril **b** (9) eingesetzt, für dessen Herstellung wir statt Phosgen das besser handzuhabende und zu dosierende *Bis*(trichlormethyl)carbonat verwendeten.

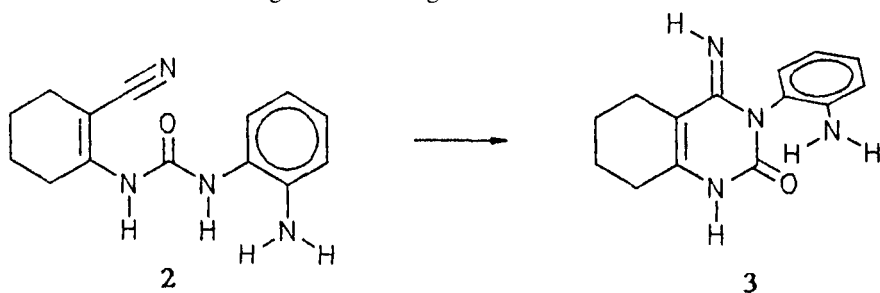
\* Prof. Dr. G. Zinner, Dr. A. Thom · Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität · Beethovenstraße 55 · 3300 Braunschweig

Umsetzung von **a** und **b** in wfr. THF mit *o*-Phenylendiamin führte zu den Harnstoff-Derivaten **1** und **2**.



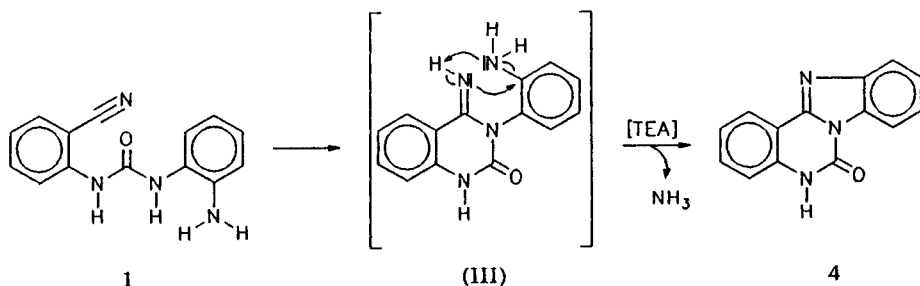
IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. experimenteller Teil) entsprechen den Erwartungen. Die 8 Cyclohexen-Protonen von **2** treten in zentrierten Multiplikts von 4 Protonen bei  $\delta = 1.58$  und von je 2 Protonen bei  $\delta = 2.22$  und  $2.68$  in Erscheinung.

Zur Cyclisierung wird **2** durch Rückflußerhitzen in wfr. Ethanol thermischer Belastung ausgesetzt. Die Aufnahme eines IR-Spektrums aus dem Reaktionsansatz zeigt durch Fehlen der Nitril-Bande den erfolgten Ringschluß an. Die schwerlösliche Substanz wird zur Aufarbeitung in Benzol ausgekocht.



Im IR-Spektrum des Chinazolinons **3** ist bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  eine Carbonyl-Bande zu erkennen. Das in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt neben den aromatischen sowie Methylen-Signalen ein mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu löschendes, zwei Protonen entsprechendes Singulett bei  $\delta = 4.92$  wieder, welches der  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppe entspricht; weitere Signale sind im Spektrum nicht nachweisbar. Vollständige Klärung wird durch Aufnahme eines EI-Massenspektrums erzielt. Der Peak höchster Masse bei  $m/z = 256$  entspricht dem Molekülion ( $\text{M}^+$ ); der Basispeak  $m/z = 240$  ist dem intakten Ringsystem ohne Amino-Gruppe ( $\text{M}^+ - 16$ ) zuzuordnen, ein weiterer Peak bei  $m/z = 241$  ( $\text{M}^+ - 15$ ) ist durch den Verlust der Imino-Gruppen zu erklären.

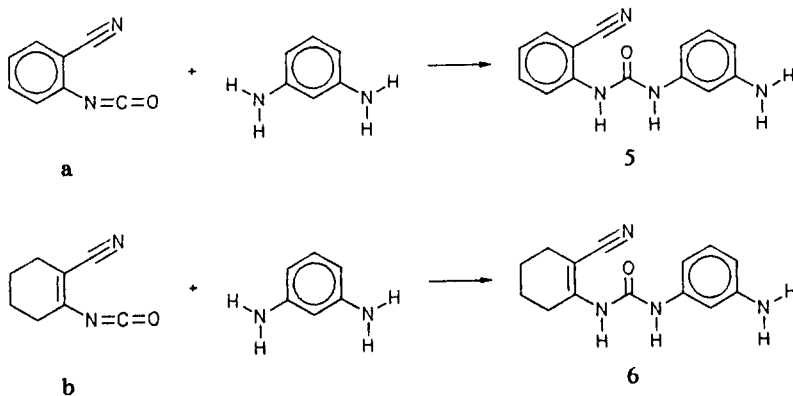
Für die Cyclisierung von **1** zu **4** war zur Erzielung einer analysenreinen Substanz Rückflußerhitzen in wfr. Benzol mit Zusatz von Triethylamin vorteilhaft. Das IR-Spektrum gibt bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  eine Carbonyl-Bande wieder, welche im Vergleich mit **3** zu einer höheren Wellenzahl verschoben ist. Die Elementaranalyse zeigt den Austritt einer äquimolaren Menge Ammoniak an. Das in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt neben je vier aromatischen Dubletts und Triplets lediglich ein weiteres, einem aciden Kern entsprechendes Singulett bei  $\delta = 11.96$  wieder. Das EI-Massenspektrum zeigt als Basis- und Molekülionen-Peak eine Molekülmasse von 235 ( $\text{M}^+$ ) an. Aufgrund dieser Daten muß der Substanz **4** die folgende Struktur zugeordnet werden:



Somit handelt es sich bei der Bildung der Heterocyklen **3** und **4** um zwei unterschiedlich eingetretene Ringschlüsse, obwohl die Ausgangsverbindungen **1** und **2** sich nur durch das zusätzliche aromatische System bei **1** unterscheiden.

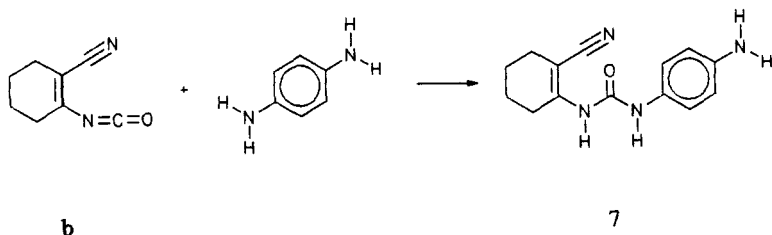
Eine der Struktur von **3** entsprechende Zwischenstufe (**III**) ließ sich nicht isolieren, offensichtlich tritt nach dem ersten Ringschluß sofort ein zweiter unter Eliminierung von Ammoniak ein und erreicht eine weitere Anellierung zum tetracyclischen System des Benzimidazo[1,2-*c*]chinazolin-6(7*H*)-ons **4**<sup>\*)</sup>.

Durch Verwendung von *m*-Phenylendiamin waren die Harnstoffe **5** und **6** zugänglich, bei denen zwar auch eine erste Cyclisierung möglich ist, aufgrund der Stellung der Amino-Gruppen am Aromaten jedoch ein zweiter Ringschluß nicht eintreten kann.



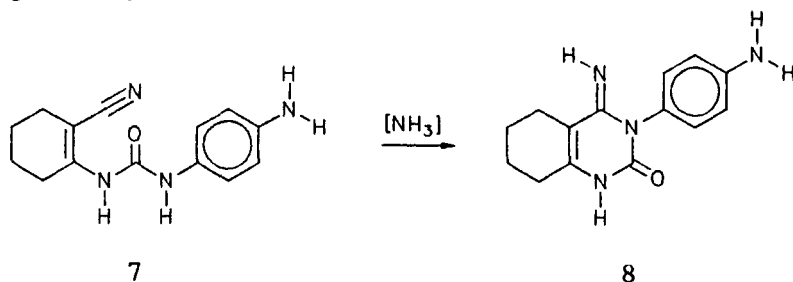
<sup>\*)</sup> Derartige Reaktionsfolgen werden neuerdings öfters als „TANDEM-Reaktionen“ bezeichnet.

IR-spektrometrisch läßt sich erkennen, daß durch einstündiges Erhitzen in wfr. Ethanol die erwarteten Cyclisierungen nicht eintreten. Dagegen führte die Zugabe von konz. Ammoniak zum Verschwinden der Nitril-Banden in den IR-Spektren. Die Aufarbeitungen der schwerlöslichen Reaktionsprodukte erwiesen sich so problematisch, daß keine analysereinen Substanzen isoliert werden konnten. Durch Herstellung der zu **6** stellungsisomeren Verbindung **7** sollte aber ein Analogieschluß möglich sein.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (aufgenommen in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) erscheinen zwei „quasi“-Dubletts bei  $\delta = 6.50$  und  $7.03$  mit  $J = 8.5$  Hz; sie stellen die beiden Komponenten eines  $[\text{AX}]_2^*$ -Systems dar.

Die Cyclisierung von 1-(4-Aminophenyl)-3-(2-cyano-1-cyclohexenyl)harnstoff **7** zu **8** gelang durch Zugabe von konz. Ammoniak.

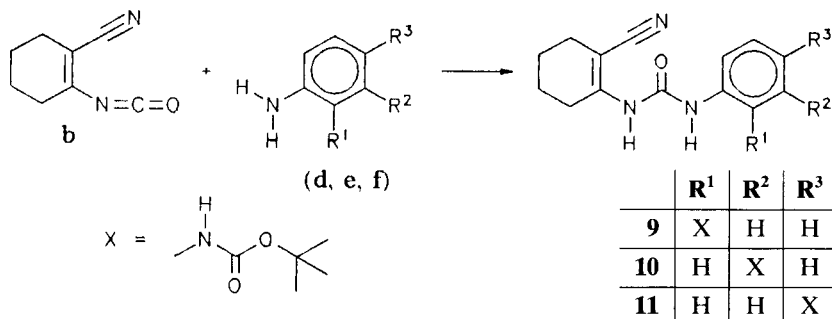


Die Ringschlußreaktion wird durch das Fehlen der Nitril-Bande im IR-Spektrum angezeigt. Das in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gibt neben den Protonen der Amino-Gruppe bei  $\delta = 5.33$  ein weiteres mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu löschendes Singulett bei  $\delta = 7.34$  und der Integralthöhe für ein Proton wieder; dieses Signal muß einem  $\text{NH}$ -Kern, entweder der Imino- oder der Harnstoff-Funktion, zugeordnet werden.

In einer ersten Beurteilung ist zusammenzufassen, daß zur Cyclisierung in Ethanol Rückflußerhitzen dann ausreichend ist, wenn die Amin-Komponente des Harnstoffs über eine in *ortho*-Stellung am Aromaten stehende Amino-Gruppe verfügt. Erfolgt eine Umpositionierung in *meta*- oder *para*-Stellung, sind Cyclisierungsreaktionen unter Zuhilfenahme des basischen Katalysators Ammoniak möglich.

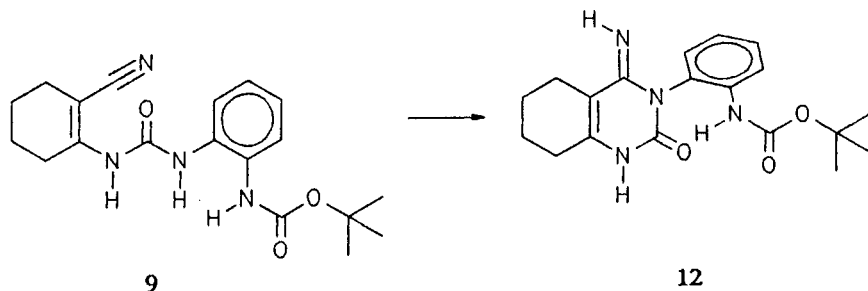
\*) Diese Schreibweise geht auf C. W. Haigh (10) zurück. In den eckigen Klammern werden jeweils die Spinsysteme zusammengefaßt, in denen die Kopplungen äquivalent sind. In diesem Beispiel handelt es sich um zwei AX-Systeme ( $\text{AA}'\text{XX}'$ ).

Zur Bestätigung dieser Vermutungen und ergänzend wurden die Phenylendiamine in einer modifizierten Form eingesetzt. In Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift von *Tamura et al.* (11) entstehen aus den Diaminen mittels *Di-tert*-butyldicarbonat *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)phenylendiamine (**d**, **e**, **f**). Diese sind durch eine aufgrund des Elektronenzugs der Carbonyl-Gruppe in der Reaktivität abgeschwächten *NH*-Funktion gekennzeichnet. Nach Herstellung einiger Harnstoffe sollte deren Cyclisierungsverhalten geprüft werden; daher wurde 2-Isocyanatocyclohex-1-en-carbonsäurenitril **b** mit diesen Phenylendiamin-Derivaten umgesetzt:



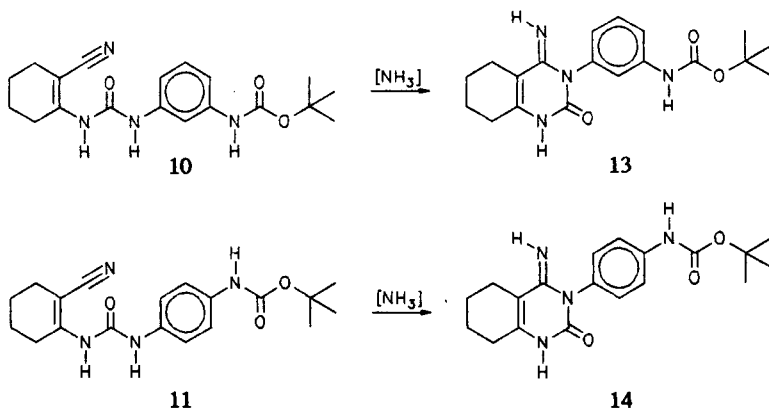
Alle Verbindungen sind durch das Auftreten von Nitril- sowie Carbonyl-Banden in den IR-Spektren gekennzeichnet. Während die Harnstoff-Banden zwischen 1615 bis 1635 cm<sup>-1</sup> erscheinen, treten die Signale der Carbamidsäureester-Strukturen zwischen 1700 und 1740 cm<sup>-1</sup> auf. Die in [D<sub>6</sub>]DMSO aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geben mit Ausnahme von **9**, hier fehlen zwei *NH*-Signale, sämtliche Kerne wieder. Die Singulets der *tert*-Butyl-Gruppe sind je nach Substanz zwischen δ = 1.43 und 1.47 lokalisiert.

Zur Cyclisierung wird 1-[2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff **9** eine Stunde in wfr. Ethanol unter Rückfluß erhitzt, das IR-Spektrum des Produkts **12** zeigt durch Fehlen der Nitril-Bande den eingetretenen Ringschluß an.



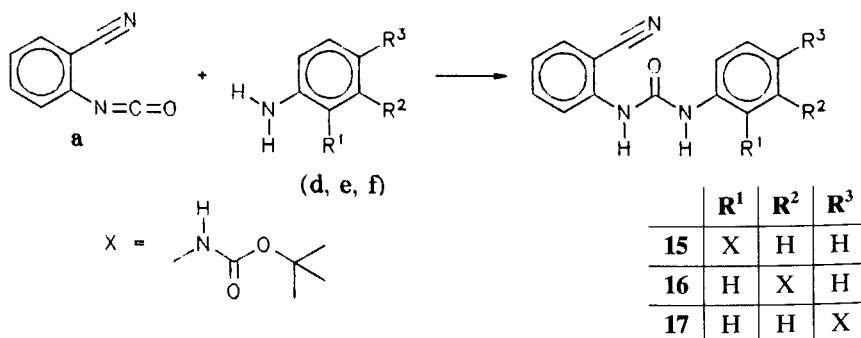
Weiterhin sind zwei Carbonyl-Banden zu erkennen, wobei das Signal bei 1625 cm<sup>-1</sup> dem Chinazolin-on entspricht; dagegen ist die Bande bei 1735 cm<sup>-1</sup> der Carbamidsäure-ester-Teilstruktur zuzuordnen. Das in [D<sub>6</sub>]DMSO aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gibt bei δ = 1.43 die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe wieder, läßt jedoch nur ein 1-protoniges *NH*-Singulett bei δ = 8.35 erkennen.

Der intramolekulare Ringschluß von **10** zu **13** und **11** zu **14** gelang nicht durch bloßes Rückflußerhitzen in Ethanol, sondern erst nach Zusatz von Ammoniaklösung.

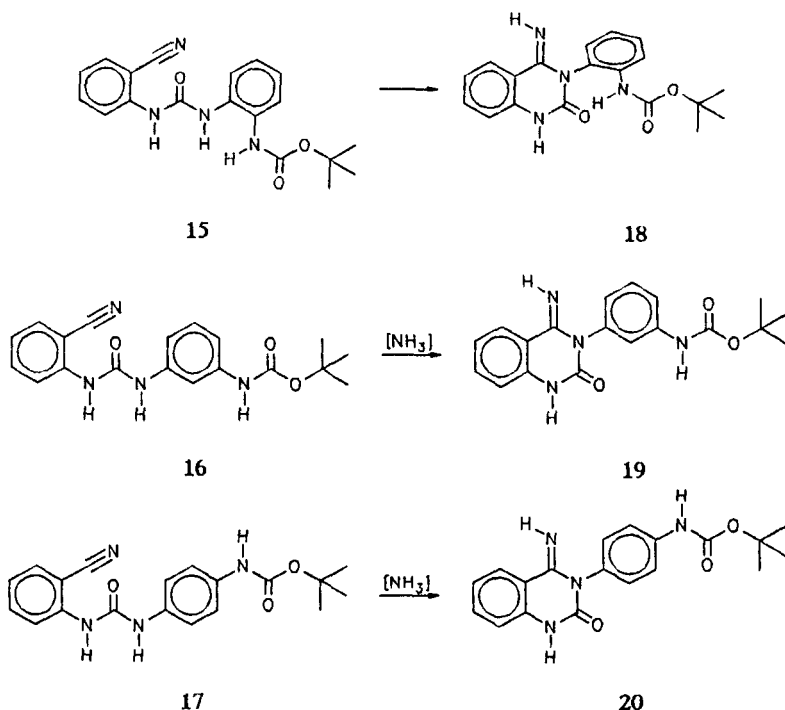


Wie bei **12** läßt sich bei **13** im  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $[D_6]DMSO$ ) nur ein  $NH$ -Proton erkennen ( $\delta = 9.56$ ), bei **14** jedoch zwei 1-protonige  $NH$ -Singulets ( $\delta = 6.41$  und  $9.52$ ). Bei  $\delta = 7.06$  und  $7.57$  erscheinen hier zwei „quasi“-Dubletts mit jeweils  $J=8.5$  Hz, also Teile eines  $[AX]_2$ -Systems (s. vorstehend bei **7**).

Da die Ringschlußreaktionen in dieser Reihe also auch dann ohne Katalysator eintraten, wenn die *ortho*-ständige Amino-Gruppe zur elektronenziehenden Carbamid-säureester-Funktion erweitert wurde, war es von Interesse, auch die aus 2-Isocyanatobenzonitril **a** und den *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)phenylendiaminen (**d**, **e**, **f**) erhältlichen Harnstoff-Derivate **15**, **16**, **17** zu untersuchen.



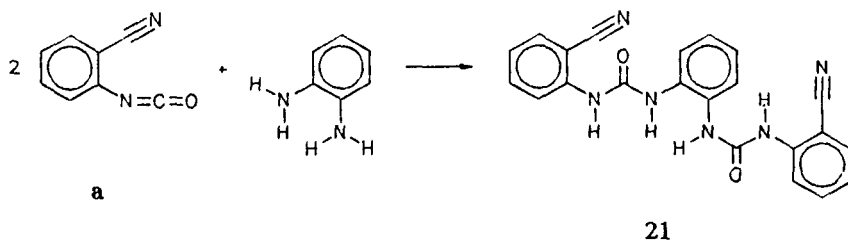
Es bestätigte sich die Erwartung, daß ohne basische Katalyse nur **15** zu **18** cyclisierte, während die Ringschlüsse von **16** zu **19** und von **17** zu **20** erst nach Zugabe von Ammoniaklösung abliefen.



Die  $^1H$ -NMR-Spektren (in  $[D_6]DMSO$ ) zeigen für **18** zwei 1-protonige Singulett bei  $\delta = 8.96$  und  $10.80$ , dagegen treten bei **19** und **20** jeweils drei Signale auf mit  $\delta = 6.52, 9.57, 10.95$  (**19**) und  $\delta = 6.50, 9.55, 10.91$  (**20**).

Auch in diesen Beispielen wird die Relevanz einer *ortho*-ständigen *NH*-Substitution deutlich, da trotz des Elektronenzuges am Stickstoff des Carbamidsäureesters eine Katalyse nicht notwendig, bei *meta*- und *para*-Substitutionen dagegen die Zugabe von Ammoniak zur Cyclisierung erforderlich ist.

Wie verhält sich nun eine Verbindung, welche zwar über eine in *ortho*-Position stehende *NH*-Gruppe verfügt, diese aber gleichzeitig eine Konkurrenzreaktion, hier einen zweiten Ringschluß, eingehen kann? Als geeignet erscheinen die Bis[3-(2-cyanophenyl)ureido]phenylene **21**, **22**, **23**.

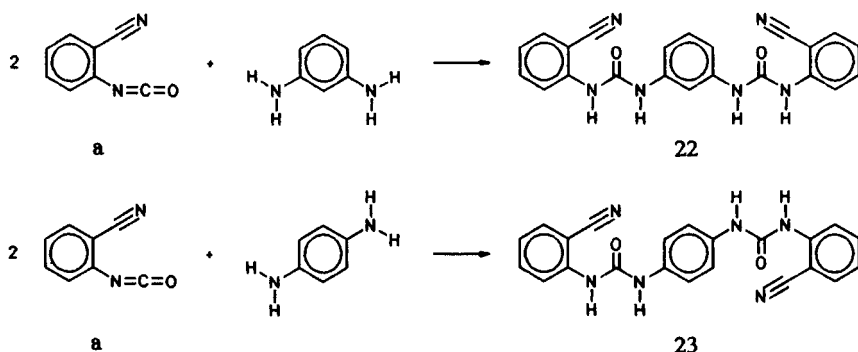




Die Synthese von *o*-Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]phenylen **21** wurde in wfr. THF durch Zutropfen von *o*-Phenylendiamin zu einer doppelt äquimolaren Menge 2-Iso-cyanatobenzonitril **a** durchgeführt.

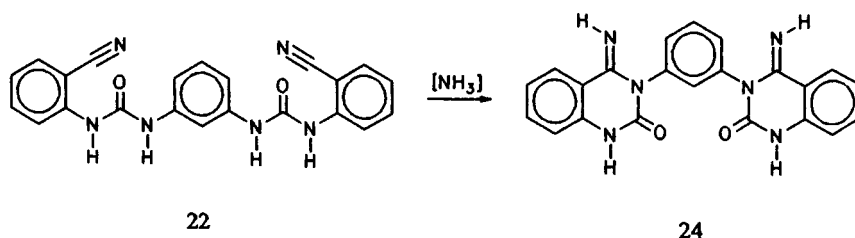
Aufgrund der symmetrischen Struktur ist im IR-Spektrum lediglich eine deutliche Nitril-Bande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  sowie auch nur eine ausgeprägte Carbonyl-Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Das in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist ebenfalls die Symmetrie; zwar erscheinen aromatische Multipletts bei  $\delta = 7.12\text{--}7.15$  und  $7.62\text{--}7.67$ , jedoch wurden alle anderen Signale mit doppelter Signalintensität registriert. So entsprechen die Singulets bei  $\delta = 8.83$  und  $9.13$  je zwei gespiegelten *NH*-Kernen.

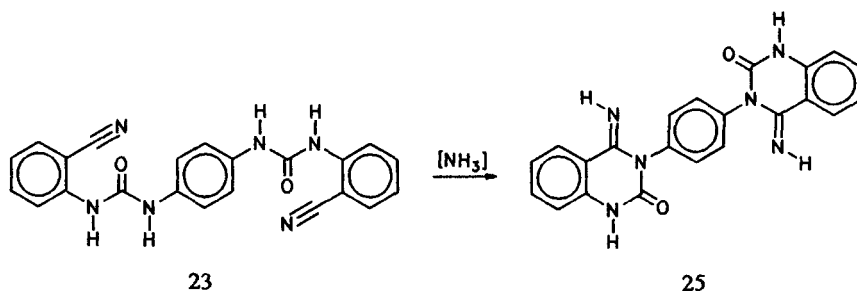
In entsprechender Weise wurden auch *m*- sowie *p*-Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]phenylen (**22** und **23**) hergestellt:



Im IR-Spektrum von **22** tritt nur eine Nitril-Bande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  (bei **23**  $2230\text{ cm}^{-1}$ ) auf, dagegen erscheinen zwei Carbonyl-Banden bei  $1690$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  (bei **23**  $1645\text{ cm}^{-1}$ ). Die in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **22** und **23** geben fast alle Resonanzen in der doppelten Signalintensität wieder. Bei **23** erscheinen alle Peaks mit der doppelten Integralhöhe, bei Verbindung **22** ist das Auftreten eines Triplets bei  $\delta = 7.24$  sowie eines Singulets bei  $\delta = 7.79$  zu beobachten. Es handelt sich um die Kerne des mittleren Aromaten, welche die Verbindungspunkte einer gedachten Symmetrieebene darstellen.

Da die Cyclisierungen durch Rückflußerhitzen in wfr. Ethanol erfolglos verliefen, wurden die Prozeduren nach Zugabe von konz. Ammoniak wiederholt.

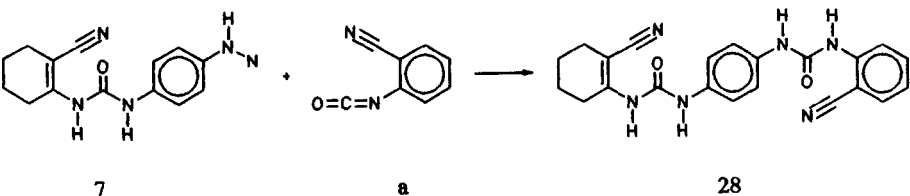
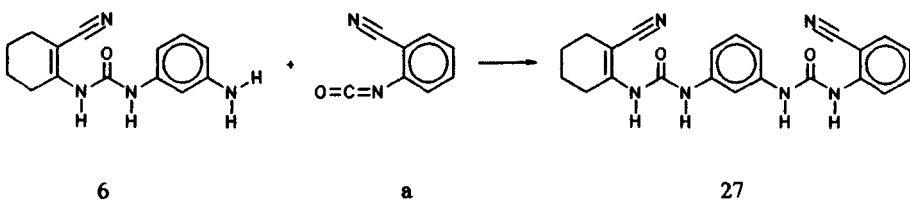
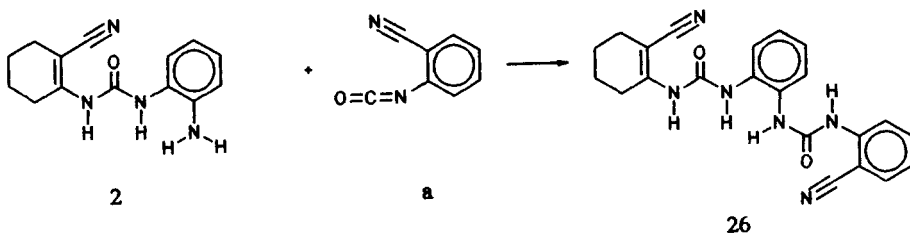




*m*- und *p*-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)phenylen (**24**) und (**25**) sind durch das Fehlen der Nitril-Banden in den IR-Spektren gekennzeichnet. Beide Verbindungen geben im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei  $\delta = 10.99$  ein, jeweils zwei aciden Kernen entsprechendes Singulett wieder, welches aufgrund der starken Entschirmung wahrscheinlich den *N-I*-Protonen zuzuordnen ist.

Bei der analogen Cyclisierungsprozedur von **21** konnte das schwerlösliche Produkt nicht in analysenreinen Zustand gebracht werden.

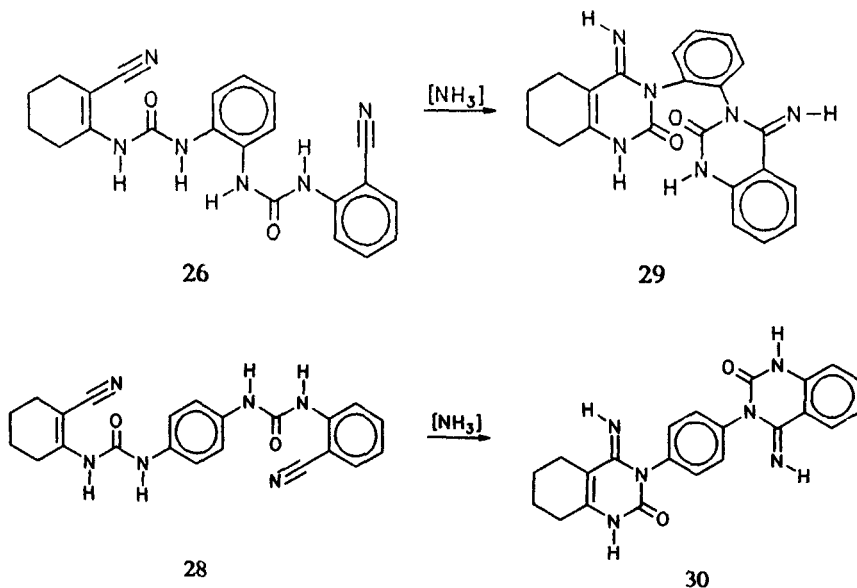
In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Harnstoff-Derivate **2, 6, 7** mit 2-Iso-cyanatobenzonitril **a** zu den unsymmetrischen Bisureidophenylenen **26, 27, 28** umgesetzt:



Aufgrund der nicht-symmetrischen Strukturen sollten nun alle Signale differenzierbar sein; dies ist auch tatsächlich der Fall. *o*-{Bis[3-(2-cyancyclohex-1-enyl)-3'-(2-cyanphenyl)]ureido}phenylen **26** zeigt im IR-Spektrum zwei Nitril-Banden bei 2220 und 2200  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwei Carbonyl-Banden bei 1670 und 1635  $\text{cm}^{-1}$ . Das in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt neben den zentrierten Multipletts der Methylen-Kerne bei  $\delta = 1.58, 2.24$  und  $2.69$  sämtliche aromatischen Protonen wieder. Auch die *NH*-Singulets erscheinen getrennt bei  $\delta = 8.70, 8.74, 8.78$  und  $9.09$ .

Entsprechend sind bei den Harnstoffen **27** und **28** je zwei Nitril- als auch Carbonyl-Banden in den IR-Spektren zu erkennen; auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geben differenziert die Methylen-, aromatischen sowie aciden Kerne wieder.

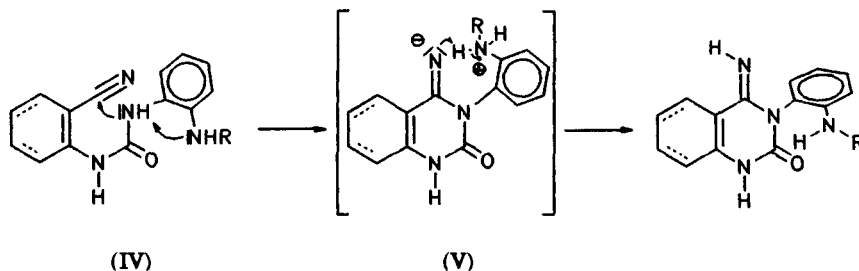
Die Cyclisierungsreaktion durch (*N-H*)-Addition an die Nitril-Gruppen kann hier zweifach eintreten, sie gelang durch Zugabe von Ammoniaklösung zum Reaktionsmedium Ethanol und führte in **29** (aus **26**) und **30** (aus **28**) durch Auskochen der schwerlöslichen Reaktionsprodukte mit Benzol zu analysenreinen Substanzen.



Im IR-Spektrum von **29** sind beide Carbonyl-Banden deutlich getrennt (1715 und 1660  $\text{cm}^{-1}$ ). Im  $^1\text{H-NMR}$  (in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) treten zwei 1-protonige Singulets bei  $\delta = 10.73$  und  $10.97$  auf, die wie bei **24** und **25** den beiden *N-1*-ständigen Kernen zugeordnet werden. Bei **30** erscheint nur ein *NH*-Singulett bei  $\delta = 10.98$ .

Da die Ringschlußreaktionen auch hier erst nach Zugabe von Ammoniaklösung eintraten, ist für dieses im Vergleich zu den anderen beschriebenen Verbindungen mit *ortho*-Substitution abweichende Verhalten offensichtlich die an dem *ortho*-ständigen Nukleophil ablaufende Konkurrenzreaktion entscheidend, nämlich eine zweite, unabhängig von der ersten erfolgenden Cyclisierung.

Zusammenfassend läßt sich folgendes erkennen: Ist die Phenylendiamin-Komponente der Harnstoffe *meta*- oder *para*-substituiert, ist in allen untersuchten Fällen eine basische Katalyse mittels konz. Ammoniak notwendig. Die Zugabe eines Katalysators ist auch dann unerläßlich, wenn trotz der *ortho*-Position eine Konkurrenzreaktion, gemeint ist ein zweiter Ringschluß, eintreten kann. Somit wird es sich bei den ohne Katalysator ablaufenden Cyclisierungsreaktionen um autokatalytische Prozesse handeln:

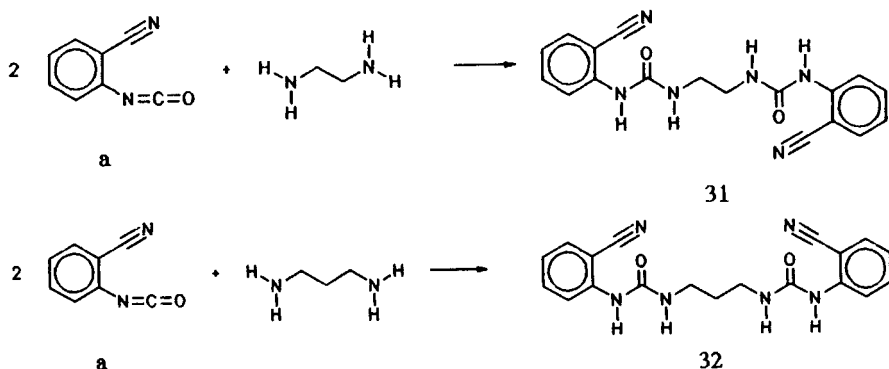


Offensichtlich erfolgt ein intramolekularer Protonen-Shift vom angreifenden Harnstoff-*N* auf das primäre bzw. sekundäre Amin (**IV**). Nun ist die Nukleophilie am Stickstoff ausreichend, um einen Ringschluß herbeizuführen. Unter Drehung des Phenylen-Körpers wird das Ammonium-Proton auf den negativen Stickstoff des Imins übertragen (**V**).

Ergänzend wurden mit Ethylen- und Propylendiamin auch zwei bifunktionelle Nukleophile nichtaromatischer Art mit 2-Isocyanatobenzonitril **a** umgesetzt. Trotz Vermeidens eines zeitlichen Isocyanat-Überschusses durch Vorlegen der Diamine in wfr. THF wurden als Hauptprodukte die *bis*-Harnstoff-Derivate **31** und **32** gewonnen.

Während in den Phenylendiaminen der Erstangriff eines Isocyanats zum Harnstoff führt und sich die negativen Effekte über den Aromaten auf die freie Amino-Gruppe auswirken, was zu einer Abschwächung der Nukleophilie am Stickstoff der Amino-Funktion führt, ist dies bei den nichtaromatisch verbrückten Diaminen nicht der Fall. Hier unterbleibt der elektronische Einfluß der Erstreaktion. Zusätzlich muß, trotz langsamer Eintropfgeschwindigkeit und Verwendung eines hochreaktiven Isocyanats, die im Vergleich zu den freien Diaminen mangelnde Beweglichkeit der in einer ersten Reaktion entstehenden *mono*-Harnstoffe betrachtet werden, welche aufgrund ihrer Rigidität bevorzugt zum *bis*-Produkt reagieren.

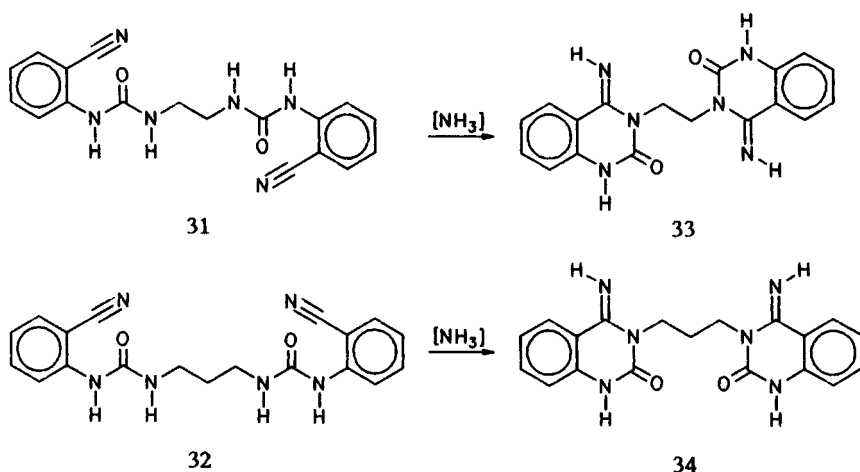
Nun ist abzuleiten, daß eine *invers* durchgeführte Reaktion, das Isocyanat wird also vorgelegt, bei Einsatz der zweifach äquimolaren Menge Isocyanats zu analysenreinen *bis*-Produkten führen muß:



Aufgrund der symmetrischen Struktur des Bis[3-(2-cyanophenyl)ureido]ethylens **31** ist im IR-Spektrum jeweils nur eine Nitril- bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  und Carbonyl-Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Ethylen-Gruppe erscheint im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  als zentriertes Multipllett bei  $\delta = 3.24$ .

Differenzierter erscheinen die Propylen-Kerne von **32**. Die mittlere Methylen-Gruppe im Propylen geht bei  $\delta = 1.64$  als Quintett mit  $J = 6.5\text{ Hz}$  in Resonanz. Dementsprechend erscheinen die äußeren Protonen als Quartett bei  $\delta = 3.19$  mit ebenfalls  $J = 6.5\text{ Hz}$ . Gefolgt wird dieses Signal von einem mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu löschenden Triplet bei  $\delta = 7.05$  und  $J = 5.5\text{ Hz}$ ; damit ist es den  $\text{NH}$ -Kernen in unmittelbarer Nachbarschaft zur Propylen-Gruppe zuzuordnen.

Die Cyclisierungen der Harnstoffe **31** und **32** gelangen erst nach Zugabe von konz. Ammoniak zum ethanolischen Ansatz und anschließendem Rückflußerhitzen:



Erneut ist bei **33** nur eine Carbonyl-Bande bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $1685\text{ cm}^{-1}$  bei **34**) zu erkennen. Das in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt jeweils mit der doppelten Signalintensität zwei Singulets für die  $\text{NH}$ -Protonen bei  $\delta = 8.78$  und  $10.62$  wieder ( $\delta = 8.86$  und  $10.70$  bei **34**).

## Experimenteller Teil

Schmelztemperaturen: Linström-Block, nicht korrigiert.

IR-Spektren: PYE-Unicam SP 3-200 (Institut für Pharmazeutische Chemie der TU-Braunschweig).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400.13 MHz): Bruker AM 400 (NMR-Laboratorium der Chemischen Institute der TU-Braunschweig). Zur Unterscheidung von *NH*- bzw. *OH*-Protonen wurde den Proben D<sub>2</sub>O zugegeben.

Massenspektren: Finnigan-MAT 8430 (Institut für Organische Chemie der TU-Braunschweig); Elektronenstoß-Ionisation EI-MS: Ionisierungsenergie 70 eV.

Elementaranalysen: C-H-N-O-Elemental Analyzer 1106, Carlo Erba (Institut für Pharmazeutische Chemie der TU-Braunschweig).

konz. Ammoniak (Ammoniaklösung) = 25%-ige Ammoniaklösung.

Petrolether = Petrolether mit Siedebereich 30–75 °C.

Phosphorpentoxid = P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**a:** 2-Isocyanatobenzonitril nach Lit. (12).

**b:** 2-Isocyanatocyclohex-1-encarbonsäurenitril: 50 mmol *Bis*(trichlormethyl)carbonat werden in 40 ml wfr. THF gelöst vorgelegt. Bei –18 °C werden 45 mmol **c** in 40 ml wfr. THF innerhalb von 20 min. unter Rühren zugetropft. Bei Raumtemperatur wird 1 Stunde weitergerührt, anschließend bei –18 °C eine Lösung von 90 mmol Triethylamin in 20 ml wfr. THF unter Rühren innerhalb von 45 min. zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und 48 Stunden gerührt. Nach raschem Absaugen des Triethylammoniumchlorids wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Isocyanat einer luftbadbeheizten Ölpumpenvakuumdestillation unterzogen; Ausbeute 58%; farbloses Öl. Siedetemperatur 108 °C bei 2 Torr [Lit. (9) 108 °C bei 2 Torr].

**c:** 2-Aminocyclohex-1-encarbonsäurenitril nach Lit. (13).

**d:** *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*o*-phenylendiamin: Zu einer Lösung von 10.81 g (0.1 mol) *o*-Phenylendiamin in 50 ml wfr. THF werden unter Rühren und Eiskühlung 24.00 g (0.11 mol) *Di-tert*-butyldicarbonat in 30 ml wfr. THF innerhalb von 30 min. zugetropft. Unter Eiskühlung wird 2 Stunden weitergerührt (heftige Gasentwicklung!), dann 16 Stunden stehengelassen, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer von den Lösemitteln befreit. Der Rückstand wird in 10 ml wfr. Ethanol unter Rückfluß erhitzt, anschließend die Lösung zur Kristallisation bei –20 °C gelagert. Die Kristalle werden isoliert und zuerst mit wenig Ethanol, dann mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 58%; gelb-braune Kristalle. Schmelztemperatur 104 °C. – IR (KBr) 3410, 3350 cm<sup>–1</sup> (NH, NH<sub>2</sub>), 2995, 2970, 2935 (CH), 1680 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ [ppm] = 1.45 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.80 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.52 (t, J=7.5 Hz, 1H, arom.), 6.67 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 6.83 (t, J=7.5 Hz, 1H, arom.), 7.17 (d, J=7.5 Hz, 1H, arom.), 8.25 (s, 1H, NH). – C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (208.26) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.50 H 7.98 N 13.18.

**e:** *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*m*-phenylendiamin: [Lit. (14)]

Darstellung siehe **d**; in Abweichung wird das zurückbleibende Öl nach Entfernen der Lösemittel in Diethylether aufgenommen und eine Fällung durch Zugabe von Petrolether erzielt; Ausbeute 45%, gelblich-weiße Kristalle. Schmelztemperatur 94 bis 95 °C.

**f:** *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*p*-phenylendiamin: Darstellung siehe **d**; in Abweichung wird das zurückbleibende Öl nach Entfernen der Lösemittel in Diethylether aufgenommen und eine Fällung durch Zugabe von Petrolether erzielt; Ausbeute 29%; feine, rötliche Plättchen. Schmelztemperatur 112 bis 113 °C [Lit. (15) 112 bis 114 °C aus Ethanol/Wasser]. – IR (KBr) 3405, 3335, 3240  $\text{cm}^{-1}$  (NH, NH<sub>2</sub>), 2985 (CH), 1720 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.44 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.72 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.46 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 7.06 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 8.76 (s, 1H, NH). – C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (208.26) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.60 H 7.97 N 13.30.

**1**-(2-Aminophenyl)-3-(2-cyanphenyl)harnstoff (**1**): Zu einer Lösung von 0.22 g (2 mmol) *o*-Phenylendiamin in 15 ml wfr. THF werden innerhalb von 15 min. 0.29 g (2 mmol) **a** in 10 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 30 min. weitergerührt, dann mit einem Überschuß Petrolether versetzt. Die Kristalle werden isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 84%; feine, gelb-braune Kristalle. Schmelztemperatur 332 bis 334 °C (unter Zersetzung, Schwarzfärbung). – IR (KBr) 3405, 3330, 3220  $\text{cm}^{-1}$  (NH, NH<sub>2</sub>), 3050 (CH), 2220 (CN), 1645 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 4.86 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.58 (t, J=7.5 Hz, 1H, arom.), 6.75 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 6.88 (t, J=7.5 Hz, 1H, arom.), 7.15 (t, J=7.5 Hz, 1H, arom.), 7.32 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 7.63 (t, J=8 Hz, 1H, arom.), 7.73 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 8.11 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 8.49 (s, 1H, NH), 8.83 (s, 1H, NH). – C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (252.28) Ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21 Gef. C 66.80 H 4.99 N 21.93.

**1**-(2-Aminophenyl)-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff (**2**): Zu einer Lösung von 1.08 g (10 mmol) *o*-Phenylendiamin in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 10 min. 1.48 g (10 mmol) **b** in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 10 Stunden gerührt, filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 2,5 Stunden bei 50 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 55%; feine, weiße Kristalle. Schmelztemperatur 163 °C (unter Zersetzung, Erstarrung oberhalb 170 °C). – IR (KBr) 3340, 3285, 3175  $\text{cm}^{-1}$  (NH, NH<sub>2</sub>), 2935 (CH), 2200 (CN), 1665 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.58 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.22 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.68 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.79 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.55 (t, J=8 Hz, 1H, arom.), 6.72 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 6.85 (t, J=8 Hz, 1H, arom.), 7.25 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 8.33 (s, 1H, NH), 8.51 (s, 1H, NH). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (256.31) Ber. C 65.61 H 6.29 N 21.86 Gef. C 65.62 H 6.41 N 21.46.

**3**-(2-Aminophenyl)-3,4,5,6,7,8-hexahydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (**3**): 0.56 g (2.2 mmol) **2** werden in 30 ml wfr. Ethanol 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Löse-

mittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt, danach wird der Rückstand in 30 ml wfr. Benzol weitere 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 7 Stunden bei 40 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 55%; feine, weiße Kristalle. Schmelztemperatur 242 °C (unter Zersetzung und sofortiger Erstarrung). – IR (KBr) 3360  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2930 (CH), 1655 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.68 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.22 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.31 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.92 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.61 (t,  $J=7$  Hz, 1H, arom.), 6.80 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 6.82 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.11 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.). – MS (EI; 115 °C):  $m/z$  (%) = 256 (10)  $[\text{M}^+]$ , 241 (17)  $[\text{M}^+\text{-NH}]$ , 240 (100)  $[\text{M}^+\text{-NH}_2]$ . –  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$  (256.31) Ber. C 65.61 H 6.29 N 21.86 Gef. C 65.79 H 6.46 N 21.56.

Benzimidazo[1,2-*c*]chinazolin-6(7*H*)-on (4): 0.20 g (0.8 mmol) **1** werden in 25 ml wfr. Benzol und 5 ml Triethylamin 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer von den Lösemitteln befreit und der Rückstand in 30 ml wfr. Toluol 1 Stunde ausgekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 74%; weiße, schwach braune Kristalle. Schmelztemperatur 339 bis 342 °C [unter Zersetzung, Lit. (16) 334 °C, (17) 334 °C]. – IR (KBr) 2920  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1725 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.38 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.41 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 7.45 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.50 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.66 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.87 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 8.33 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.37 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 11.96 (s, 1H, NH). – MS (EI; 100 °C):  $m/z$  (%) = 235 (100)  $[\text{M}^+]$ . –  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  (235.24) Ber. C 71.48 H 3.86 N 17.86 Gef. C 71.14 H 3.94 N 17.70.

1-(3-Aminophenyl)-3-(2-cyanphenyl)harnstoff (5): Zu einer Lösung von 1.08 g (10 mmol) *m*-Phenylendiamin in 30 ml wfr. THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.44 g (10 mmol) **a** in 20 ml wfr. THF innerhalb von 20 min. zugetropft. Es wird 1 Stunde gerührt, der Rückstand abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 74%; rot-braune Kristalle. Schmelztemperatur 157 °C. – IR (KBr) 3365, 3310  $\text{cm}^{-1}$  (NH,  $\text{NH}_2$ ), 2200 (CN), 1655 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.06 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.23 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 6.59 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 6.78 (s, 1H, arom.), 6.92 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.16 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.63 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.73 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.10 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 8.64 (s, 1H, NH), 9.11 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$  (252.28) Ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21 Gef. C 66.42 H 4.76 N 22.37.

1-(3-Aminophenyl)-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff (6): Zu einer Lösung von 1.01 g (9.3 mmol) *m*-Phenylendiamin in 20 ml wfr. THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.38 g (9.3 mmol) **b** in 20 ml wfr. THF innerhalb von 10 min. zugetropft. Es wird 11 Stunden gerührt, filtriert und die Lösung mit einem Überschuß an Petrolether ver-



setzt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 2,5 Stunden bei 50°C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 66%; feine, gelblich-weiße Kristalle. Schmelztemperatur 156 °C (unter Zersetzung und sofortiger Erstarrung). – IR (KBr) 3460, 3360 cm<sup>-1</sup> (NH, NH<sub>2</sub>), 2940 (CH), 2190 (CN), 1630 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ [ppm] = 1.58 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.22 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.69 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.03 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.20 (d, J=8 Hz, 1H, arom.), 6.50 (d, J=8.5 Hz, 1H, arom.), 6.71 (s, 1H, arom.), 6.88 (t, J=8 Hz, 1H, arom.), 8.34 (s, 1H, NH), 8.95 (s, 1H, NH). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (256.31) Ber. C 65.61 H 6.29 N 21.86 Gef. C 65.61 H 6.48 N 21.56.

1-(4-Aminophenyl)-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff (7): Zu einer Lösung von 0.46 g (4.25 mmol) *p*-Phenylendiamin in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 10 min. 0.63 g (4.25 mmol) **b** in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 48 Stunden gerührt und mit einem Überschuß an Petrolether versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 88%; feine, dunkel-graue Kristalle. Schmelztemperatur 181 °C (unter Zersetzung, Erstarrung oberhalb 195 °C). – IR (KBr) 3460, 3370, 3330 cm<sup>-1</sup> (NH, NH<sub>2</sub>), 2925 (CH), 2190 (CN), 1665 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ [ppm] = 1.58 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.21 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.68 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.50 (d, J=8.5 Hz, 2H, arom.), 7.03 (d, J=8.5 Hz, 2H, arom.), 8.25 (s, 1H, NH), 8.78 (s, 1H, NH). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (256.31) Ber. C 65.61 H 6.29 N 21.86 Gef. C 65.59 H 6.40 N 21.70.

3-(4-Aminophenyl)-3,4,5,6,7,8-hexahydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (8): 0.46 g (1.8 mmol) **7** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Lösemittel werden am Rotationsverdampfer völlig entfernt; der Rückstand wird in 30 ml Benzol aufgenommen und 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 6 Stunden bei 110 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 54%; rötlich-graue Kristalle. Schmelztemperatur 260 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3400, 3340, 3180 cm<sup>-1</sup> (NH), 2935 (CH), 1670 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ [ppm] = 1.66 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.20 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.31 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.33 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.64 (d, J=8.5 Hz, 2H, arom.), 6.78 (d, J=8.5 Hz, 2H, arom.), 7.34 (s, 1H, NH). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O · ¼ H<sub>2</sub>O (256.31 · ¼ 18.02) Ber. C 64.47 H 6.38 N 21.48 Gef. C 64.51 H 6.38 N 21.08.

1-[2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff (9): Zu einer Lösung von 2.08 g (10 mmol) **d** in 30 ml wfr. THF werden innerhalb von 15 min. 1.48 g (10 mmol) **b** in 30 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der Ansatz wird 2 Stunden gerührt, dann wird am Rotationsverdampfer das Lösemittel fast vollständig entfernt und zur Fällung mit einem Überschuß Petrolether versetzt.

Der Rückstand wird isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 90%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 148 bis 149 °C (unter Zersetzung, erstarrt bei 182 °C wieder). – IR (KBr) 3350  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2970, 2950 (CH), 2200 (CN), 1730, 1710 (O=C=O), 1630 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.43 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.68 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.20 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.30 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 7.06 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, aromat.), 7.13 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, aromat.), 7.36 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, aromat.), 7.92 (d,  $J=8$  Hz, 1H, aromat.), 8.36 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$  (356.42) Ber. C 64.03 H 6.79 N 15.72 Gef. C 64.00 H 6.95 N 15.59.

1-[3-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff (10): Zu einer Lösung von 0.62 g (3 mmol) **e** in 15 ml wfr. THF werden innerhalb von 15 min. unter Rühren bei Raumtemperatur 0.44 g (3 mmol) **b** in 15 ml wfr. THF zugetropft. Der Ansatz wird 2 Stunden gerührt, dann wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer fast völlig entfernt und zur Fällung mit einem Überschuß Petrolether versetzt. Der Rückstand wird isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 83%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 251 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3370  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2980, 2940 (CH), 2200 (CN), 1740, 1700 (O=C=O), 1630, 1615 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.47 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.59 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.22 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.70 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 7.00 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, aromat.), 7.12 (t,  $J=8$  Hz, 1H, aromat.), 7.15 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, aromat.), 7.56 (s, 1H, aromat.), 8.37 (s, 1H, NH), 9.25 (s, 1H, NH), 9.33 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$  (356.42) Ber. C 64.03 H 6.79 N 15.72 Gef. C 64.08 H 6.91 N 15.75.

1-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyancyclohex-1-enyl)harnstoff (11): Zu einer Lösung von 1.04 g (5 mmol) **f** in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 15 min. unter Rühren bei Raumtemperatur 0.74 g (5 mmol) **b** in 20 ml wfr. THF zugetropft. Es wird 2 Stunden gerührt, danach wird das Lösemittel fast völlig am Rotationsverdampfer entfernt und zur Fällung mit einem Überschuß Petrolether versetzt. Der Rückstand wird isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 88%; rötlich-weiße Kristalle. Schmelztemperatur 250 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3360  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2990, 2940 (CH), 2205 (CN), 1700 (O=C=O), 1635 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.46 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.58 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.22 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.69 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 7.27 (d,  $J=9$  Hz, 2H, aromat.), 7.35 (d,  $J=9$  Hz, 2H, aromat.), 8.35 (s, 1H, NH), 9.11 (s, 1H, NH), 9.21 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$  (356.42) Ber. C 64.03 H 6.79 N 15.72 Gef. C 64.11 H 7.03 N 15.57.

3-[2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3,4,5,6,7,8-hexahydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (12): 1.00 g (2.8 mmol) **9** werden in 30 ml wfr. Ethanol 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer reduziert und der Ansatz über Nacht bei 6 bis 8 °C gelagert, wobei die Substanz ausfällt. Der Rückstand wird im

Vakuum über Calciumchlorid getrocknet; Ausbeute 60%; feine weiße Kristalle. Schmelztemperatur 177°C (unter Zersetzung, erstarrt ab 178 °C). – IR (KBr) 3295, 3140  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2980, 2940 (CH), 1735 (O-C=O), 1625 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.43 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.68 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.20 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.31 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 7.06 (d,  $J=7$  Hz, 1H, arom.), 7.13 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.36 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.92 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.35 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (356.42 · 46.07) Ber. C 62.67 H 7.51 N 13.92 Gef. C 62.46 H 7.50 N 14.04.

3-[3-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3,4,5,6,7,8-hexahydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (13): 0.20 g (0.56 mmol) **10** werden in 20 ml Ethanol und 5 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Substanz im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 95%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 261 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3395, 3245  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2970 2935 (CH), 1715 (O-C=O), 1655 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.47 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.68 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.21 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.32 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 6.78 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.33 (s, 1H, arom.), 7.37 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.46 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 9.56 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$  (356.42) Ber. C 64.03 H 6.79 N 15.72 Gef. C 63.98 H 6.76 N 15.59.

3-[4'-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3,4,5,6,7,8-hexahydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (14): 0.40 g (1.12 mmol) **11** werden in 40 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Substanz im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 90%; feine, weiße Nadeln. Schmelztemperatur 260 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3425, 3360  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2965, 2920 (CH), 1705 (O-C=O), 1655 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.49 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.67 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.20 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.31 (mc, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 6.41 (s, 1H, NH), 7.06 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, arom.), 7.57 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, arom.), 9.52 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$  (356.42) Ber. C 64.03 H 6.79 N 15.72 Gef. C 63.81 H 6.79 N 15.61.

1-[2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyanphenyl)harnstoff (15): Zu einer Lösung von 2.08 g (10 mmol) **d** in 30 ml wfr. THF werden innerhalb von 30 min. 1.44 g (10 mmol) **a** in 30 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der Ansatz wird 1,5 Stunden gerührt, dann das Lösemittel am Rotationsverdampfer reduziert und mit Petrolether gefällt. Der Niederschlag wird isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum über Blaugel; Ausbeute 95%; feine, weiße Kristalle. Schmelztemperatur 145 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3355  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 2975 (CH), 2230 (CN), 1730 (O-C=O), 1700 (NH-C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.45 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.05 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.12 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.18 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.35 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.64 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.72–7.76 (m, 2H, arom.), 8.06 (d,

$J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 8.51 (s, 1H, NH), 8.72 (s, 1H, NH), 9.20 (s, 1H, NH). –  $C_{19}H_{20}N_4O_3$  (352.39) Ber. C 64.76 H 5.72 N 15.90 Gef. C 64.87 H 5.84 N 15.77.

1-[3-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyanophenyl)harnstoff (16): Zu einer Lösung von 1.04 g (5 mmol) **e** in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 10 min. 0.72 g (5 mmol) **a** in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 23 Stunden gerührt, filtriert und die Lösung mit einem Überschuß Petrolether versetzt. Der Rückstand wird isoliert und in wenig wfr. THF aufgenommen. Anschließend wird die Fällung durch vorsichtige Zugabe von Petrolether wiederholt. Der Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und die Substanz 3,5 Stunden bei 70 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 77%; feine, fast weiße Kristalle. Schmelztemperatur 203 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3375  $cm^{-1}$  (NH), 2980, 2935 (CH), 2230 (CN), 1725, 1705 (O-C=O), 1620, 1610 (NH-C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.48 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.03 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 7.14–7.24 (m, 3H, arom.), 7.63 (s, 1H, arom.), 7.64 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.75 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.12 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 8.66 (s, 1H, NH), 9.35 (s, 1H, NH), 9.41 (s, 1H, NH). –  $C_{19}H_{20}N_4O_3$  (352.39) Ber. C 64.76 H 5.72 N 15.90 Gef. C 64.77 H 5.92 N 15.57.

1-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3-(2-cyanophenyl)harnstoff (17): Zu einer Lösung von 1.04 g (5 mmol) **f** in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 25 min. 0.72 g (5 mmol) **a** in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der Ansatz wird 22 Stunden gerührt, filtriert und der Rückstand in wfr. THF aufgenommen. Anschließend wird mit Petrolether gefällt, der Rückstand isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid; Ausbeute 83%; braun-rötliche Kristalle. Schmelztemperatur 183 °C (unter Gasentwicklung). – IR (KBr) 3315  $cm^{-1}$  (NH), 2980 (CH), 2220 (CN), 1695 (O-C=O), 1660 (NH-C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.47 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.16 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.32–7.40 (m, 4H, arom.), 7.63 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.74 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.09 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 8.66 (s, 1H, NH), 9.21 (s, 1H, NH), 9.25 (s, 1H, NH). –  $C_{19}H_{20}N_4O_3$  (352.39) Ber. C 64.76 H 5.72 N 15.90 Gef. C 64.78 H 5.75 N 15.75.

3-[2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3,4-dihydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (18): 0.53 g (1.5 mmol) **15** werden in 20 ml wfr. Ethanol 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt; das zurückbleibende Öl kristallisiert langsam aus. Die Substanz wird im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet; Ausbeute 92%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 139 bis 140 °C (unter Zersetzung, vollständige Erstarrung bei 169 °C). – IR (KBr) 3310, 3275  $cm^{-1}$  (NH), 2970 (CH), 1705 (O-C=O), 1615 (NH-C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.41 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.09 (t, 2H,  $J=8.5$  Hz, arom.), 7.14 (d,  $J=9$  Hz, 2H, arom.), 7.38 (mc, 1H, arom.), 7.51 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 8.06 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 8.07 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.96 (s, 1H, NH), 10.80 (s, 1H, NH). –

$C_{19}H_{20}N_4O_3 \cdot \frac{1}{2} C_2H_6O$  (352.39 ·  $\frac{1}{2}$  46.07) Ber. C 63.99 H 6.17 N 14.92 Gef. C 63.89 H 6.26 N 14.83.

3-[3-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3,4-dihydro-4-iminochinazolin-2(1*H*)-on (**19**): 0.74 g (2.1 mmol) **16** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es wird warm filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 2,5 Stunden bei 40 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 93%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 241 °C (unter Gasentwicklung). – IR (KBr) 3280  $cm^{-1}$  (NH), 2970, 2935 (CH), 1700 (O=C=O), 1615 (NH-C=O). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.47 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.52 (s, 1H, NH), 6.91 (mc, 1H, arom.), 7.09–7.15 (m, 2H, arom.), 7.45 (mc, 3H, arom.), 7.54 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, arom.), 8.08 (d, *J* = 8 Hz, 1H, arom.), 9.57 (s, 1H, NH), 10.95 (s, 1H, NH). –  $C_{19}H_{20}N_4O_3$  (352.39) Ber. C 64.76 H 5.72 N 15.90 Gef. C 64.65 H 5.76 N 15.74.

3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]-3,4-dihydro-4-iminochinazolin-2(1*H*)-on (**20**): 0.74 g (2.1 mmol) **17** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 2,5 Stunden bei 40 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 85%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 238 °C (unter Gasentwicklung). – IR (KBr) 3360  $cm^{-1}$  (NH), 1705 (O=C=O), 1625 (NH-C=O). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.50 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.50 (s, 1H, NH), 7.08–7.19 (m, 4H, arom.), 7.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, arom.), 7.59 (mc, 2H, arom.), 8.07 (d, *J* = 8 Hz, 1H, arom.), 9.55 (s, 1H, NH), 10.91 (s, 1H, NH). –  $C_{19}H_{20}N_4O_3$  (352.39) Ber. C 64.76 H 5.72 N 15.90 Gef. C 64.75 H 5.82 N 15.74.

*o*-Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]phenylen (**21**): 0.58 g (4 mmol) **a** werden in 20 ml wfr. THF gelöst. Innerhalb von 30 min. werden 0.22 g (2 mmol) *o*-Phenylendiamin in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 30 min. weitergerührt und mit einem Überschuß Petrolether versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 81%; weiß-graue Kristalle. Zersetzungstemperatur 309 bis 311 °C (unter Zersetzung, Schwarzfärbung, bis 360 °C nicht geschmolzen). – IR (KBr) 3290  $cm^{-1}$  (NH), 2220 (CN), 1650 (C=O). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 7.12–7.15 (m, 2H, arom.), 7.19 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, arom.), 7.62–7.67 (m, 4H, arom.), 7.76 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom.), 8.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, arom.), 8.83 (s, 2H, NH,NH), 9.13 (s, 2H, NH,NH). –  $C_{22}H_{16}N_6O_2$  (396.41) Ber. C 66.66 H 4.07 N 21.20 Gef. C 66.42 H 4.16 N 21.19.

*m*-Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]phenylen (**22**): Zu 0.72 g (5 mmol) **a** in 15 ml wfr. THF werden innerhalb von 30 min. 0.27 g (2.5 mmol) *m*-Phenylendiamin in 15 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 1 Stunde weitergerührt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml wfr. Benzol

3 Stunden ausgekocht, heiß filtriert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Vakuum über Blaugel getrocknet; Ausbeute 93%; fast weiße Kristalle. Schmelztemperatur 267 bis 270 °C (unter Gasentwicklung, Braunfärbung). – IR (KBr) 3345, 3310  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 3100 (CH), 2220 (CN), 1690 (C=O), 1650 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 7.13 (d,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 7.19 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H, arom.), 7.24 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.65 (t,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 7.76 (d,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 7.79 (s, 1H, arom.), 8.11 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, arom.), 8.71 (s, 2H, NH, NH), 9.47 (s, 2H, NH, NH). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$  (396.41) Ber. C 66.66 H 4.07 N 21.20 Gef. C 66.59 H 4.25 N 21.05.

*p*-Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]phenylen (**23**): Zu einer Lösung von 2.02 g (14 mmol) **a** in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 15 min. 0.76 g (7 mmol) *p*-Phenylendiamin in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der Ansatz wird 3 Stunden gerührt, filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 89%; fast weiße Kristalle. Zersetzungstemperatur 266 bis 267 °C (unter Braunfärbung, bis 360 °C nicht geschmolzen). – IR (KBr) 3290  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 3070, 3030 (CH), 2230 (CN), 1645 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 7.18 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H, arom.), 7.43 (mc, 4H, arom.), 7.64 (t,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 7.75 (d,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 8.11 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, arom.), 8.70 (s, 2H, NH, NH), 9.32 (s, 2H, NH, NH). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$  (396.41) Ber. C 66.66 H 4.07 N 21.20 Gef. C 66.62 H 4.15 N 21.21.

*m*-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)phenylen (**24**): 0.52 g (1.3 mmol) **22** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Lösemittel werden vollständig am Rotationsverdampfer entfernt; anschließend wird der Rückstand 5 Stunden in 30 ml wfr. Benzol ausgekocht. Es wird heiß filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 3,5 Stunden bei 110 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 79%; fast weiße Kristalle. Schmelztemperatur 257 bis 259 °C (unter Gasentwicklung). – IR (KBr) 3300, 3230  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1690 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 7.10–7.16 (m, 4H, arom.), 7.33 (mc, 1H, arom.), 7.41–7.46 (m, 2H, arom.), 7.54 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H, arom.), 7.70 (mc, 1H, arom.), 8.10 (d,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 10.99 (s, 2H, NH). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (396.41 · 18.02) Ber. C 63.76 H 4.38 N 20.28 Gef. C 63.51 H 4.52 N 20.13.

*p*-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)phenylen (**25**): 1.07 g (2.7 mmol) **23** werden in 40 ml Ethanol und 15 ml konz. Ammoniak 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand in 40 ml Benzol 3,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 3,5 Stunden bei 110 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 87%; weiße Kristalle; bis 360 °C nicht geschmolzen. – IR (KBr) 3320, 3210, 3160  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1695 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 7.10–7.17 (m, 4H, arom.), 7.43–7.50 (m, 4H, arom.), 7.55 (t,  $J=8$  Hz, 2H, arom.), 8.12 (d,

$J=8$  Hz, 2H, arom.), 10.99 (s, 2H, NH, NH). –  $C_{22}H_{16}N_6O_2$  (396.41) Ber. C 66.66 H 4.07 N 21.20 Gef. C 66.70 H 4.05 N 21.19.

*o*-{Bis[3-(2-cyancyclohex-1-enyl)-3'-(2-cyanphenyl)]ureido}phenylen (26): Zu einer Suspension von 0.36 g (1.4 mmol) **2** in 25 ml wfr. THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.20 g (1.4 mmol) **a** in 25 ml wfr. THF innerhalb von 30 min. zugetropft. Es wird 26 Stunden gerührt, filtriert und das Filtrat mit einem Überschuß Petrolether versetzt. Der Rückstand wird isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 3 Stunden bei 120 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 79%; feine, weiße Kristalle. Schmelztemperatur 180 bis 183 °C (unter Zersetzung, Gasentwicklung, Braunfärbung). – IR (KBr) 3290  $cm^{-1}$  (NH), 2935, 2860 (CH), 2220 (CN), 2200 (CN), 1670 (C=O), 1635 (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.58 (mc, 4H,  $\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ ), 2.24 (mc, 2H,  $\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ ), 2.69 (mc, 2H,  $\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ ), 7.08–7.12 (m, 2H, arom.), 7.18 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom.), 7.55–7.63 (m, 2H, arom.), 7.64 (t,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 7.76 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.10 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 8.70 (s, 1H, NH), 8.74 (s, 1H, NH), 8.78 (s, 1H, NH), 9.09 (s, 1H, NH). –  $C_{22}H_{20}N_6O_2$  (400.44) Ber. C 65.99 H 5.03 N 20.99 Gef. C 65.95 H 5.13 N 20.89.

*m*-{Bis[3-(2-cyancyclohex-1-enyl)-3'-(2-cyanphenyl)]ureido}phenylen (27): Zu einer Lösung von 0.18 g (0.7 mmol) **6** in 15 ml wfr. THF werden innerhalb von 20 min. 0.10 g (0.7 mmol) **a** in 10 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 6 Stunden gerührt und mit einem Überschuß an Petrolether versetzt. Der sich bildende Rückstand wird isoliert und mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 2,5 Stunden bei 50 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 71%; feine, gelblich-weiße Kristalle. Zersetzungstemperatur 252 °C (unter Gasentwicklung, bei 278 bis 280 °C flüssig). – IR (KBr) 3365  $cm^{-1}$  (NH), 2940 (CH), 2220 (CN), 2195 (CN), 1725 (C=O), 1615 (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.59 (mc, 4H,  $\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ ), 2.23 (mc, 2H,  $\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ ), 2.70 (mc, 2H,  $\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ ), 7.04 (d,  $J=9$  Hz, 1H, arom.), 7.10 (d,  $J=9$  Hz, 1H, arom.), 7.16–7.22 (m, 2H, arom.), 7.64 (t,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 7.72 (s, 1H, arom.), 7.75 (d,  $J=8$  Hz, 1H, arom.), 8.10 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H, arom.), 8.40 (s, 1H, NH), 8.69 (s, 1H, NH), 9.31 (s, 1H, NH), 9.45 (s, 1H, NH). –  $C_{22}H_{20}N_6O_2$  (400.44) Ber. C 65.99 H 5.03 N 20.99 Gef. C 66.09 H 5.12 N 20.67.

*p*-{Bis[3-(2-cyancyclohex-1-enyl)-3'-(2-cyanphenyl)]ureido}phenylen (28): Zu einer Suspension von 0.20 g (0.78 mmol) **7** in 15 ml wfr. THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.11 g (0.78 mmol) **a** in 10 ml wfr. THF innerhalb von 20 min. zugetropft. Es wird 7 Stunden weitergerührt, 16 Stunden stehengelassen, abfiltriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 5 Stunden bei 110 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 87%; feine, weiß-rötliche Kristalle. Schmelztemperatur 271 bis 282 °C (unter Gasentwicklung). – IR (KBr) 3350  $cm^{-1}$  (NH), 2930, 2860 (CH), 2220 (CN), 2200 (CN), 1700 (C=O), 1660 (C=O). –

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.59 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.23 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.70 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.17 (t, J=7.5 Hz, 1H, aromat.), 7.37 (mc, 4H, aromat.), 7.64 (t, J=8 Hz, 1H, aromat.), 7.74 (d, J=8 Hz, 1H, aromat.), 8.09 (d, J=8.5 Hz, 1H, aromat.), 8.38 (s, 1H, NH), 8.69 (s, 1H, NH), 9.17 (s, 1H, NH), 9.30 (s, 1H, NH). – C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (400.44) Ber. C 65.99 H 5.03 N 20.99 Gef. C 65.97 H 5.18 N 20.59.

3-[2-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)phenyl]-3,4-dihydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (29): 0.24 g (0.6 mmol) **26** werden in 25 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Lösemittel werden vollständig am Rotationsverdampfer entfernt; der Rückstand wird in 20 ml Benzol aufgenommen und 6,5 Stunden ausgekocht. Anschließend wird heiß filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 6 Stunden bei 110 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 50%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 204 bis 206 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr) 3280 cm<sup>-1</sup> (NH), 2930 (CH), 1715 (C=O), 1660 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.55 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.11 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.22 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, J=8 Hz, 1H, aromat.), 7.11 (t, J=7.5 Hz, 1H, aromat.), 7.46–7.70 (m, 5H, aromat.), 7.99 (d, J=8 Hz, 1H, aromat.), 10.73 (s, 1H, NH), 10.97 (s, 1H, NH). – C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> · ½ H<sub>2</sub>O (400.44) · ½ 18.02) Ber. C 64.54 H 5.17 N 20.53 Gef. C 64.57 H 5.10 N 20.26.

3-[4-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)phenyl]-3,4-dihydro-4-iminochinazolin-2(1H)-on (30): 0.18 g (0.45 mmol) **28** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert, dann werden die Lösemittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Benzol aufgenommen und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und die Kristalle mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 6 Stunden bei 110 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 78%; fast weiße Kristalle. Zersetzungstemperatur 266 bis 267 °C (unter Braunfärbung, bis 360 °C nicht geschmolzen). – IR (KBr) 3275 cm<sup>-1</sup> (NH), 2935 (CH), 1720 (C=O), 1665 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.71 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.26 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.38 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.08–7.15 (m, 2H, aromat.), 7.37 (d, J=7 Hz, 2H, aromat.), 7.44 (d, J=7.5 Hz, 2H, aromat.), 7.54 (t, J=7.5 Hz, 1H, aromat.), 8.11 (d, J=7.5 Hz, 1H, aromat.), 10.98 (s, 1H, NH). – C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> · ½ H<sub>2</sub>O (400.44 · ½ 18.02) Ber. C 64.54 H 5.17 N 20.53 Gef. C 64.60 H 5.14 N 20.39.

Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]ethylen (31): Innerhalb von 10 min. werden zu 0.72 g (5 mmol) **a** in 20 ml wfr. Diethylether 0.15 g (2.5 mmol) Ethylendiamin in 20 ml wfr. Diethylether unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 2 Stunden gerührt, abfiltriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 6 Stunden bei 140 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 92%; weiße, schwach gelbliche Kristalle. Schmelztemperatur 203 °C (unter Rotfärbung). –

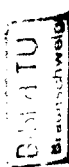


IR (KBr) 3340 cm<sup>-1</sup> (NH), 2950 (CH), 2220 (CN), 1640 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 3.24 (mc, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 7.07–7.13 (m, 2H, 2H, (NH)<sub>2</sub> + arom.), 7.58 (t, J=8 Hz, 2H, arom.), 7.68 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 8.08 (d, J=8.5 Hz, 2H, arom.), 8.59 (s, 2H, NH, NH). – C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (348.36) Ber. C 62.06 H 4.63 N 24.12 Gef. C 62.09 H 4.74 N 24.02.

1,3-Bis[3-(2-cyanphenyl)ureido]propylen (32): Zu einer Lösung von 2.31 g (16 mmol) **a** in 20 ml wfr. THF werden innerhalb von 10 min. 0.59 g (8 mmol) 1,3-Propylendiamin in 20 ml wfr. THF unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 2,5 Stunden gerührt, filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird über Phosphorpentoxid im Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute 91%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 201 °C. – IR (KBr) 3320 cm<sup>-1</sup> (NH), 2940, 2870 (CH), 2225 (CN), 1635 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.64 (quint., J=6.5 Hz, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3.19 (q, J=6.5 Hz, 4H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 7.05 (t, J=5.5 Hz, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 7.10 (t, J=7.5 Hz, 2H, arom.), 7.58 (t, J=8 Hz, 2H, arom.), 7.68 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 8.07 (d, J=8.5 Hz, 2H, arom.), 8.54 (s, 2H, NH, NH). – C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (362.39) Ber. C 62.97 H 5.01 N 23.19 Gef. C 62.81 H 5.00 N 23.19.

Bis(1,2,3,4-tetrahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)ethylen (33): 1.05 g (3 mmol) **31** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand in 50 ml Benzol 3 Stunden ausgekocht. Es wird heiß filtriert und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Die Substanz wird 3 Stunden bei 105 °C im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 92%; feine, weiße Kristalle; bis 360 °C nicht geschmolzen. – IR (KBr) 3320, 3200 cm<sup>-1</sup> (NH), 2920 (CH), 1700 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 4.34 (mc, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 6.98 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 7.07 (t, J=7.5 Hz, 2H, arom.), 7.44 (t, J=7.5 Hz, 2H, arom.), 8.04 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 8.78 (s, 2H, NH, NH), 10.62 (s, 2H, NH, NH). – C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (348.36) Ber. C 62.06 H 4.63 N 24.12 Gef. C 62.04 H 4.62 N 23.94.

1,3-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-4-imino-2-oxochinazolin-3-yl)propylen (34): 1.09 g (3 mmol) **32** werden in 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Ammoniak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausbeute 93%; weiße Kristalle. Schmelztemperatur 269 bis 270 °C (erstarrt kurz nach dem Schmelzen). – IR (KBr) 3305, 3260, 3195 cm<sup>-1</sup> (NH), 1685 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.96 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, J=7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 7.10 (t, J=7.5 Hz, 2H, arom.), 7.47 (t, J=7.5 Hz, 2H, arom.), 8.05 (d, J=8 Hz, 2H, arom.), 8.86 (s, 2H, NH, NH), 10.70 (s, 2H, NH, NH). – C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (362.39) Ber. C 62.97 H 5.01 N 23.19 Gef. C 62.85 H 5.04 N 23.15.



**Literaturverzeichnis**

- (1) W. Borsche, W. Sander, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 2815–2826.
- (2) K. W. Breukink, P. E. Verkade, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1960**, 79, 443–453.
- (3) W. Borsche, W. Jacobs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 354–363.
- (4) H. G. Aurich, H.-G. Scharpenberg, K. Kabs, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 41, 3559–3562.
- (5) H. G. Aurich, H.-G. Scharpenberg, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1881–1896.
- (6) E. Beckmann, E. Bark, *J. Prakt. Chem.* **1923**, 105, 327–349.
- (7) H. Klein, *Dissertation* (TU-Braunschweig) **1987**.
- (8) H. Kahnert, *Dissertation* (TU-Braunschweig) **1990**.
- (9) M. Ohoka, S. Yanagida, S. Komori, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3030–3032.
- (10) C. W. Haigh, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1682–1683.
- (11) Y. Tamura, H. Ikeda, I. Morita, H. Tsubouchi, M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 1221–1224.
- (12) D. Sicker, F. Fiebig, G. Mann (Karl-Marx-Universität Leipzig), Ger. (East) DD 263, 756, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 194321j.
- (13) J. K. Williams, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1054–1059.
- (14) U. Schirmer, W. Rohr, B. Wurzer, K. Fett (BASF A.-G.), Ger. Offen. 2,703,838, **1978**; *Chem. Abstr.* **1979**, 90, 54701f.
- (15) E. H. F. Escher, H. Robert, G. Guillemette, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1217–1222 (Engl.).
- (16) A. L. L. Poot, J. F. Willems, F. C. Heugebaert, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1963**, 72, 365–373.
- (17) E. C. Taylor, F. Yoneda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 878–879.